

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 100231790 B1
(43)Date of publication of application: 01.09.1999

(21)Application number: 1019970062235
(22)Date of filing: 22.11.1997

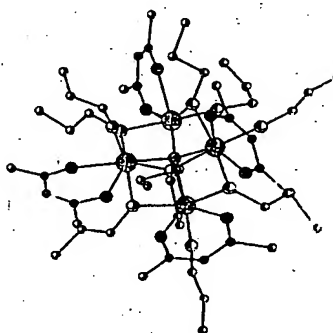
(71)Applicant: LG CHEMICAL CO., LTD.
(72)Inventor: NAM, DONG JIN
PARK, JANG U
PARK, JEONG OK
YOO, SEUNG U

(51)Int. Cl. C09D 5/24

(54) PRODUCTION OF TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM FORMING COMPOSITION AND ITS APPLICATION

(57) Abstract:

PURPOSE: A transparent conductive film forming composition used for forming a transparent film having excellent alkali resistance, water resistance, solvent resistance, flatness, adhesion, in particular conductivity on the surface of substrates such as glass or plastic, process for the preparation thereof and substrates obtained by using this composition are provided which have surface resistance of 103 to 1011 ohm, pencil strength of 3 to 8H and excellent chemical resistance.



CONSTITUTION: This conductive film forming composition contains a) conductive fine particles containing tin oxide added with antimony (ATO), indium oxide added with tin (ITO) and zinc oxide added with aluminium (AZO) alone or its mixture and having a particle dispersion of 5 to 400nm and an average particle diameter of less than 80nm; and b) a dispersion stabilizing agent containing zirconium alkoxide zirconium alkoxy acetylacetonate of the formula: $Zr_4O(OPr_n)_{10}(acac)_2(2)_4$ and $Zr_{10}O_6(OH)_4(OPr_n)_{18}(AA)_3(3)_6$ alone or its mixture. In formula, Drn is normal propyl, acac is an acetylacetonate ligand, AA is arylacetonate ligand.

COPYRIGHT 2001 KIPO

Legal Status

Date of final disposal of an application (19990730)

Patent registration number (1002317900000)

Date of registration (19990901)

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁸
C09D 5/24

(45) 공고일자 1999년 12월 01일

(11) 등록번호 10-0231790

(24) 등록일자 1999년 09월 01일

(21) 출원번호 10-1997-0062235

(65) 공개번호 특 1999-0041621

(22) 출원일자 1997년 11월 22일

(43) 공개일자 1999년 06월 15일

(73) 특허권자 주식회사엘지화학 성재갑

(72) 발명자

서울특별시 영등포구 여의도동 20번지
유승우

서울특별시 강남구 논현동 경복아파트 A-403
박정옥

대전광역시 유성구 신성동 하나아파트 102-1301
남동진

서울특별시 송파구 문정동 올림픽훼미리아파트 102-1102
박장우

대전광역시 유성구 도룡동 LG아파트 6-204
김성기, 송병옥

(74) 대리인

심사관 : 유호일

(54) 투명 전도성 피막 형성용 조성물의 제조 및 응용

요약

본 발명은 전도성 피막 형성용 조성물에 있어서,

- a) 안티몬이 도핑된 산화 주석(ATO), 인듐이 도핑된 산화 주석(ITO), 안티몬이 도핑된 산화 아연(AZO)의 입자를 단독으로 또는 혼합하여 함유하는 5 내지 400 nm의 입자 분포를 가지며 평균 입자경이 80 nm 이하인 전도성 미립자; 및
- b) 아래 일반식 2 또는 3으로 표시되는 구조적으로 안정한 지르코늄 알콕사이드, 지르코늄 알콕시 아세틸 아세토네이트를 단독으로 또는 혼합하여 함유하는 분산 안정제



를 포함하는 조성물을 제공한다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 X-선 단결정 회절법에 의한 $\text{Zr}_4\text{O}(\text{OPr}^n)_{10}(\text{acac})_4$ 의 구조.

도 2는 X-선 단결정 회절법에 의한 $\text{Zr}_{10}\text{O}_6(\text{OH})_4(\text{OPr}^n)_{18}(\text{AA})_6$ 의 구조.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유리, 플라스틱 및 섬유 등과 같은 비전도성 기질 위에 피복하여 전도성을 나타내는 투명한

피복막을 형성시키는 피복 조성물 및 그 제조 방법과 이조성물을 이용하여 만든 전도성 기판과 그 제조 방법 그리고 이러한 전도성 기판을 구비한 장치에 관한 것이다.

특히, 본 발명의 투명한 전도성피막 형성용 조성물은 유리나 플라스틱 등 투명한 기판을 사용한 CRT나 ODT 등 브라운관의 전면 패널이나 플라즈마 디스플레이 패널(PDP) 또는 액정 표시장치(LCD) 등의 전면 패널에 적용하여 뛰어난 대전방지 효과를 나타낸다.

유리나 플라스틱으로 만들어진 영상 기기의 전면 패널은 재질이 절연체이기 때문에 영상 기기의 가동 중 그 표면에 정전기가 발생하게된다. 이와 같은 표면의 대전현상으로 인하여 주변의 먼지같은 이 물질이 쉽게 흡착되어 표면을 오염시키며 이로 인하여 화질의 저하가 발생한다. 또한 시청자가 무의식적으로 전면 패널에 접촉 시 전기적 쇼크를 느끼게되며, 때때로 이러한 정전기는 기기내의 IC 회로의 손실이나 오동작(誤動作)을 유발하기도한다. 상기와 같은 문제들을 해결하기 위하여 투명한 전도성 피복막을 영상 기기의 전면에 피복하여 패널 상에 대전된 전하를 제거하는 방법이 널리 사용되고 있다.

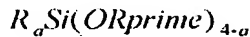
이러한 투명한 대전방지 피복막을 입히는 방법으로는 하기와 같은 몇가지 예를 들 수 있다. 첫째, 금속 또는 무기 산화물로 구성된 투명 전도성 피막을 기판의 표면에 CVD법, PVD법, 진공증착법, 스퍼터링과 같은 방법을 사용하여 형성 시키는 방법이 있다. 이러한 건식 공정은 주로 배치식 방법(Batchwise Method)으로 이루어져 있기 때문에 생산성이 낮으며 또한 장비가 고가이고, 그판의 표면적이나 모양이 진공장비의 크기에 의하여 제약을 받는다는 단점이 있다.

둘째로, 산화인듐(In_2O_3)이나 산화주석(SnO_2) 등의 전도성 미립자 또는 금속 미분말 등을 판넬 전면에서 스프레이하여 전도성 피막을 형성시키는 방법이 소개된 바 있는데, 이 방법을 통하여 만들어진 전도성 피막은 그 두께가 균일하지 못하고 스프레이 도중 발생하는 기포에 의하여 대전방지 피막에 구멍이 뚫리는 현상이 있으며 기판과 피막 사이에 접착력이 떨어지는 단점이 있다.

셋째로, 이러한 전도성 피막을 형성하기 위하여 산화주석(SnO_2)이나 산화인듐(In_2O_3) 등의 전도성이 우수한 미립자들을 아크릴레이트나 에폭시 수지에 분산시켜 기재에 스프레이 코팅, 바(bar)코팅, 스펀 코팅 등의 방식을 통하여 피복한 후 열 또는 자외선에 의하여 경화시켜 피막을 완성하는 방식이 소개된 바 있다. 그러나 이러한 투명 전도성 피막은 내마모성이 떨어지고, 알콜, 아세톤 등의 용제에 의하여 표면이 쉽게 손상되는 단점이 있다.

넷째로, 최근, 미국 특허 제5,256,484호, 미국 특허 제5,382,383호 일본 특허 공개 공보 제54613/1989, PCT 공개 공보 W089/03114, W090/02157 등에는 AT0(antimony doped Tin Oxide)나 ITO (Indium doped Tin Oxide)같은 전도성이 우수한 nm 크기의 미립자와, 하기 일반식 1

<일반식 1>



여기서,

$R = C_nH_{2n+1}$ ($n = 1 - 4$), 수소, 할로젠 원자

$a = 0 - 3$

$R\text{prime} = C_nH_{2n+1}$ ($n = 1 - 4$), 수소 원자 또는 $C_nH_{2n+1}OC_2H_4$ ($n = 1-4$)

로 나타내는 유기 실리콘 화합물이나 이들의 부분 가수분해 물질을 매트릭스 물질로 사용하여 혼합하여 피복막을 만든 후 기판에 도포하여 전도성 및 내화학적 등이 우수한 전도성 피막을 형성하는 방식이 소개된 바 있다. 이러한 피막형성용 혼합 용액 속에는 매트릭스 물질의 일부로 비스아세탈아세토네이도 알콕시지르코늄이나 아세탈아세토네이도 칼레이트 물질이 사용되기도 한다

다섯째로, 대한민국 특허 공고 제96-2743호에는 상기와 같이 제조된 투명 전도성 피막 형성용 조성물 내에 매트릭스로 사용되는 실리카 폴리머의 중합도를 최적화하여 피막의 평활성과 내구성을 개선한 피복막이 제안되었다.

미국 특허 제5,256,484호, 미국 특허 제5,382,383호, 일본 특허 공개 공보 제54613/1989, PCT공개 공보 W089/03114 및 W090/02157, 대한민국 특허 공고 제96-2743호에 나타난 투명 전도성 피막 형성용 용액의 매트릭스의 일부로 사용된 지르코늄 옥시염, 알콕시비스아세탈아세토네이도 지르코늄이나 아세탈아세토네이도 금속 칼레이트 물질들은 매트릭스의 일부로 사용될 뿐 아니라 보다 중요하게는, 용액 내의 전도성 미립자와 반응하여 전도성 미립자의 표면을 개질함으로써 전도성 미립자를 용액 내에서 안정화시키며 다양한 제조 과정 중에 상호 간의 응집을 막아 주며 용액의 저장 안정성을 개선시켜 주는 중요한 작용을 한다. 하지만 이들 지르코늄 옥시염, 알콕시비스아세탈아세토네이도 지르코늄이나 아세탈아세토네이도 금속 칼레이트 물질들은 분자량이 적고 반응성이 커서 전도성 미립자와 빠르게 반응하여 미립자 표면에 밀집된 절연막을 형성하기 때문에 전도성 미립자 상호 간의 접촉에 의한 전도성을 저해하는 결과를 초래하기도 한다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명은 이러한 문제점을 해결하여 유리나 플라스틱과 같은 기재의 표면에 내알칼리성, 내수성, 내용제성 및 평활성, 부착성, 특히 전도성이 우수한 투명한 피막을 형성시키는데 사용되는 조성물 및 제조

방법, 그리고 이러한 조성물을 사용하여 피막 처리된 기재를 제공함을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 투명 전도성 피막 형성용 조성물은 물성 개선을 위하여 아래와 같은 조성 성분을 함유하는 것을 특징으로 한다.

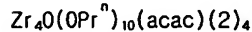
(1) 전도성 미립자 :

본 발명의 투명 전도성 피막 형성용 조성물의 전도성을 나타내게 하는 성분으로 AT0(Antimony doped Tin Oxide), IT0(Indium doped Tin Oxide), AZ0(Antimony doped Zinc Oxide)와 같이 전도성이 우수한 금속 산화물의 미분말이 사용되었다. 상기의 조성물 내에 분산된 금속 미립자의 입자 직경은 5 nm 내지 400 nm 사이의 크기를 가지며 바람직하게는, 평균 입자 직경이 80 nm 이하이고, 최소한 전체 입자의 60 % 이상이 100 nm 이내의 입자 직경을 가지는 분포를 이루고 있다. 이렇게 작은 크기를 가지는 입자들은 빛의 산란을 유발시키지 않아 피막의 투명성을 유지시켜 준다. 본 발명에서 개발된 투명 전도성 피막 형성용 조성물에는 이미 널리 알려진 AT0나 IT0 같은 전도성 미립자들 이외에도 AZ0(Antimony doped Zinc Oxide) 등이 함께 사용되었다. AT0와 IT0 전도성 미립자는 일본국 미쯔비시 금속사(Mitsubishi Metal Corp.) 제품을 각각 17.2 %와 15.3 % 고형분으로 일본 닛산 화학사(Nissan Chemical Co.) 제품을 30 %의 고형분을 가진 물 또는 메탄올에 분산된 졸 상태로 사용하였다.

(2) 분산 안정제 :

본 발명의 투명 전도성 피막 형성용 조성물은 전도성 미립자들을 안정화시켜 조성물의 제조 과정 중에 상호 간의 응집을 막기 위하여 아래 일반식 (II), (III)의 화합물

<일반식 2>



<일반식 3>



으로 표시되며 안정한 구조를 가지는 지르코늄 알콕사이드 또는 지르코늄 알콕시아세틸아세토네이트의 부분 축합물이 사용되었다. 도 1에는 $\text{Zr}_4\text{O}(\text{OPr}^n)_{10}(\text{acac})_4$ 와 $\text{Zr}_{10}\text{O}_6(\text{OH})_4(\text{OPr}^n)_{18}(\text{AA})_6$ 의 X선 단결정 회절법에 의하여 밝혀진 분자 구조를 나타내고 있으며 이들 화합물은 C. R. Acad. Sci., Paris의 311권 1161쪽(1990년)과 Mater. Res. Soc., Symp. Proc., 272권 3쪽 (1992년)에 개시된 방법에 의거하여 합성하였다.

구조적으로 안정한 금속 알콕사이드나 금속 알콕시아세틸아세토네이트의 부분 축합물의 합성 방법 및 그들이 졸-겔 공정법에 응용되어 부분 축합되지 않은 금속 알콕사이드나 금속 알콕시아세틸아세토네이트와 다른 특별한 성질을 나타내는 것에 대한 예는 Journal of the American Chemical Society (1991년) 113권 8190쪽(1991) 및 115권 8469쪽(1993), Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 271권 57쪽(1992), Polymer preprint, 34(1)권 250쪽(1993) 등에 나타나 있다.

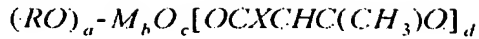
한편, 미국 특허 제5,256,484호, 미국 특허 제5,382,383호, 일본 특허 공개 제54613/1989, W089/03114, W090/02157, 또는 대한민국 특허 공고 제96-2743에 나타난 투명 전도성 피막 형성용 용액의 매트릭스의 일부로 사용된 지르코늄 옥시염, 비스아세틸아세토네이트 알콕시지르코늄이나 아세틸아세토네이트 킬레이트 물질은 매트릭스의 일부로 사용될 뿐 아니라 보다 중요하게는, 용액 내의 전도성 미립자와 반응하여 전도성 미립자의 표면을 개질함으로써 전도성 미립자를 용액 내에서 안정화시키며 제조 과정 중에 상호 간의 응집을 막아주어 용액의 저장 안정성을 개선시켜 주는 목적으로 사용된다.

이들 지르코늄 옥시염, 비스아세틸아세토네이트 알콕시 지르코늄이나 아세틸아세토네이트 킬레이트 물질들은 분자량이 적고 반응성이 커서 전도성 미립자와 빠르게 반응하여 미립자 표면에 밀집된 절연막을 형성하기 때문에 전도성 미립자 상호 간의 접촉에 의한 전도성을 저해하는 결과를 초래하는 문제점은 이미 앞에서 지적된 바 있다. 그러나 본 발명에서 사용된 구조적으로 안정한 금속 알콕사이드나 금속 알콕시아세틸아세토네이트의 부분 축합물은 분자량이 크고 덩어리(cluster) 형태의 구조를 가지며 구조 내 특정 부위에서 선택적인 반응성을 나타내는 위치가 있기 때문에 전도성 미립자의 표면과 반응하여 밀집된 지르코늄 산화물(ZrO_2) 절연막 형성을 이루기가 어렵고 따라서 미립자의 분산성은 개선시키나 전도도의 감소 현상은 유발시키지 않는다.

(3) 바인더 :

본 발명의 투명 전도성 피막 형성용 조성물에는 피막과 기재와의 부착성을 증대시키고, 피막의 강도, 평활성, 내마모성, 내구성, 내약품성 및 내수성을 증대시키기 위하여 필요에 따라 실란, 금속 알콕사이드 또는 금속 알콕시아세틸아세토네이트 등과 같은 바인더를 조성물의 일부로 사용한다. 본 발명에서 개발된 투명 전도성 피막 형성용 조성물에서 바인더로 사용된 실란은 상기 일반식 1로 나타내는 유기 실리콘 화합물이나 이들의 부분 가수 분해 물질이 사용되었다. 본 발명에 사용된 일반식 3으로 나타나는 금속 알콕사이드, 금속 알콕시아세틸아세토네이트 또는 그들의 부분 가수 분해물은 바인더로서 실란과 함께 또는 단독으로 사용될 때 절연성이 큰 실리카 물질로 이루어진 바인더 보다 전도도를 향상시킨다.

<일반식 4>



여기서,

$M = IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IIIB, VA, VB, VIA, VIIA, VIII$ 그룹의 금속

$R = C_nH_{2n+1}$ ($n=1-10$), 수소 원자 또는 $C_nH_{2n+1}OC_2H_4$ ($n=1-10$)

$X = CH_3-, CH_3O-, C_2H_5-, C_2H_5O-$, 또는 아릴이며,

a, b, c, d 는 각각 100 이하의 정수로, $a + c/2 + d = M$ 의 산화수/ b ,

$a + d > 1$ 인 관계를 갖는다.

한편, 미국 특허 제5,256,484호, 미국 특허 5,382,383호, 일본 특허 공개 공보 제54613/1989, PCT 공개 공보 W089/03114, W090/02157 등이나 대한민국 특허 공고 제96-2743호에 소개된 발명에서는 일반식 5를 갖는 금속 알콕사이드를 바인더로 사용 하였다.

<일반식 5>

$M = IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, IIIA, VIB, VIIA, VIII$

그룹 내의 금속 및 *vanadyl*

$R = C_nH_{2n+1}$ ($n=1-10$), 수소 원자, 또는 C_nH_{2n+1} ($n=1-10$)

$X = CH_3-, CH_3O-, C_2H_5-, C_2H_5O-$

$a = 0-3, b = 1-4, a + b = 2-4$

이 경우 반응성이 커서 저장 안정성이 떨어지고 얻어진 도막에 박화 현상이 발생하는 경우가 자주 발생하나, 본 발명에서 사용된 구조적으로 안정한 금속 알콕시 아세탈아세토네이트의 부분 가수 분해물을 사용할 경우, Journal of the American Chemical Society 113권 8190쪽(1991), 및 115권 8469쪽(1993), Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 271권 57쪽(1992), Polymer preprint 34(1)권 250쪽(1993) 등에서 언급된 바와 같이 조성물의 안정성이 향상되고 또한 부분 가수 분해로 생성된 중간 물질 내에 존재하는 선택적 반응 위치로 인하여 선형의 고분자 성장이 일어나기 때문에 백화 현상이 줄어들거나 소멸되기도 한다. 이러한 금속 알콕시 아세탈아세토네이트의 부분 축합물은 금속 알콕시 아세탈아세토네이트를 조절된 양의 물로 상온 또는 고온에서 부분 가수분해시켜 합성하여 사용하였다.

본 발명의 투명 전도성 피막 형성용 조성물은 상기의 (1) 전도성 미립자 및 (2) 분산 안정제 두 성분을 공통 성분으로 함유하고 필요에 따라, 실란 또는 다른 금속 산화물을 형성시킬 수 있는 물질을 바인더로 사용하고 용매 및 기타 첨가물을 혼합하여 제조할 수 있다. 이렇게 제조되는 조성물은 하기의 다섯가지 종류로 구분할 수 있다:

조성물 1 : 전도성 미립자와 지르코늄 화합물로 이루어진 미립자 분산 안정

제, 용매, 중합 저지용 안정제를 함유한 조성물.

조성물 2 : 전도성 미립자와 지르코늄 화합물로 이루어진 미립자 분산 안정

제, 실란 바인더, 용매, 중합 저지용 안정제를 함유한 조성물.

조성물 3 : 전도성 미립자와 지르코늄 화합물로 이루어진 미립자 분산 안정

제, 금속 알콕사이드나 금속 알콕시아세탈아세토네이트 또는 이

들의 부분 가수 분해물을 사용한 바인더, 용매, 중합 저지용 안정

제를 함유한 조성물.

조성물 4 : 전도성 미립자와 지르코늄 화합물로 이루어진 미립자 분산 안정

제, 실란 바인더, 금속 알콕사이드나 금속 알콕시아세탈아세토네

이트 또는 이들의 부분 가수 분해물을 사용한 바인더, 용매, 중합

저지용 안정제를 함유한 조성물.

조성물 5 : 조성물 1~4에 실리카를 첨가한 조성물.

본 발명에서 개발된 투명 전도성 피막 형성용 조성물들의 바람직한 제조 공정 및 제조된 조성물로 피복된 기판의 물성은 하기와 같다.

조성물 1

본 발명에서 개발된 투명 전도성 피막 형성용 조성물의 전도성을 나타내게 하는 성분으로는 ATO(Antimony doped Tin Oxide), ITO(Indium doped Tin Oxide), AZO(Antimony doped Zinc Oxide)와 같은 전도성이 우수한 금속 산화물의 미세분말이 사용되었다. 상기의 조성물 내에 분산된 금속 산화물 미립자들은 입자 직경이 5 nm 내지 400 nm 사이의 크기를 가지며 바람직하게는, 평균 입자 직경이 80 nm 이하이고, 최소한 전체 입자의 60 % 이상이 100 nm 이내의 입자 직경을 가지는 분포를 이루고 있다. 이렇게 작은 크기를 가지는 입자들은 빛의 산란을 유발시키지 않아 피막의 투명성을 유지시켜 준다.

이러한 전도성 미립자들을 안정화시켜 조성물의 제조 과정 중에 상호 간의 응집을 막아주기 위하여 사용된 지르코늄 화합물로 이루어진 미립자 분산 안정제로는 지르코늄 알콕사이드 또는 지르코늄 알콕시아세틸아세토네이트의 부분 축합물이 사용되었다.

이러한 분산 안정제는 알콜 용매에 용해시킨 후 전도성 미립자 줄을 교반하며 가하여 준다. 분산 안정제의 농도는 1~80 중량 % 미만이고 바람직하게는 2~50 중량 %로 희석하여 사용한다. 조성물 내에 존재하는 고형분 중 전도성 미립자와 지르코늄 산화물(ZrO_2)로 환산된 분산 안정제의 비는 1~5가 바람직하다. 만약 이 비가 1 미만일 경우 전도성 미립자의 응집으로 인하여 피막의 전도도가 나빠지며, 5 이상일 경우 피막의 부착성이 떨어진다. 조성물 내의 고형분은 0.1~10 중량 %가 바람직하다. 만약 고형분이 0.1 % 미만일 경우에는 피막의 전도도가 나빠지며, 10 % 이상일 경우에는 용액의 저장 안정성이 나빠진다. 조성물 내에 존재하는 물과 지르코늄 산화물(ZrO_2)로 환산된 분산 안정제의 비는 0.1~40이 적합하다. 만약 이 비가 0.1 미만이면 전도성 미립자의 안정화가 떨어지며 40 이상일 경우 용액의 저장 안정성이 나빠진다. 조성물 내에 존재하는 지르코늄 알콕시아세틸아세토네이트의 부분 가수분해 물질이 상온에서 성장하여 폴리머를 이룸으로써 조성물의 저장 안정성이 나빠지는 것을 방지하기 위하여 이러한 지르코늄 중심 금속 원자에 배위하여 성장을 저지할 수 있는 유기물들이 저장 안정제로 사용되었다. 이렇게 사용된 물질은 글리콜, N-메틸 피롤리돈, 모르폴린, 에틸 셀룰로즈, 디메틸 포름아미드, 디아세톤 알콜 등이 있으며 지르코늄 산화물(ZrO_2)로 환산된 분산 안정제와 저장 안정제의 비율은 중량비로 1~25가 적합하다. 만약 그 비가 25 이상이면 용액의 저장 안정성이 나빠지고 1 미만이면 피막층의 균일도가 떨어진다.

조성물 2

조성물 2는 조성물 1에 바인더로써 일반식 (A)로 표시되는 실란이나 실란의 부분 가수분해물을 첨가하여 제조한 것이다. 실란의 부분 가수분해시 사용되는 물의 양과 실란 모노머의 물 비는 1~4가 적합하며 바람직하게는 2~4가 사용된다. 이 비가 1 보다 작으면 이 가수분해된 모노머나 분자량이 지나치게 작은 올리고머가 존재하여 피막 공정 중에 증발될 수 있다. 실란을 성장시킬 때 pH는 2~5가 적합하며 바람직하게는 pH가 2~3의 조건을 사용하며, 이때 사용되는 산은 염산, 질산, 아세트산 등이 쓰인다. 실란을 성장시킬 때 온도는 0~200 °C가 적합하며 바람직하게는 25~80 °C가 사용된다. 조성물 내에 존재하는 지르코늄 산화물로 환산한 지르코늄 분산 안정제와 실리카로 환산한 실란의 중량비는 0.05~2.00이 적합하다. 만약, 이 비가 0.05 미만이면 전도성 미립자의 안정성이 떨어지고 2.0 이상이면 피막의 투명성이 떨어진다. 조성물 내에 존재하는 전도성 미립자의 중량과 지르코늄 산화물로 환산한 지르코늄 분산 안정제와 실리카로 환산한 실란 중량의 합의 비는 0.5~5.00이 적합하다. 만약, 이 비가 0.5 보다 적으면 피막의 전도성이 떨어지고 5.0 보다 크면 피막의 접착력이 나빠진다. 조성물 내의 고형분은 0.1~20 중량 %가 적합하다. 만약 고형분이 0.1 % 미만이면 피막의 전도도가 나빠지고 20 % 이상이면 용액의 저장 안정성이 떨어진다.

조성물 3

조성물 3은 조성물 1에 바인더로써 일반식 (b)로 나타나는 금속 알콕사이드, 금속 알콕시아세틸아세토네이트 또는 그들의 부분 가수분해물을 첨가하여 제조한 것이다. 금속 알콕사이드 또는 금속 알콕시아세틸아세토네이트의 부분 축합물은 조절된 양의 물로 상온 또는 고온에서 부분 가수분해시켜 합성하여 사용하였다. 사용된 물의 양의 물 비로 환산하여 금속 알콕사이드 또는 금속 알콕시아세틸아세토네이트의 0.1~2.0가 적합하며 바람직하게는 0.5~1.5가 사용된다. 부분 가수분해시 온도는 0~200 °C가 적합하며 바람직하게는 25~150 °C가 사용된다. 조성물 내에 존재하는 금속 산화물로 환산한 지르코늄 분산 안정제와 전도성 미립자의 중량비는 0.001~10이 적합하다. 만약, 이 비가 0.001 보다 작으면 전도성 미립자의 중량비는 침전이 발생하고 1 보다 클 경우 피막의 전도도가 나빠진다.

또한, 금속 산화물로 환산한 지르코늄 분산 안정제와 금속 산화물로 환산한 바인더의 중량비는 0.001~10이 적합하며 만약 이 비가 0.001 보다 작으면 피막의 투명도가 떨어지고 10 보다 클 때는 내화학 약품성이 저하된다. 조성물 내의 고형분은 0.1~20 중량 %가 적합하다. 만약 고형분이 0.1 % 미만이면 피막의 전도도가 나빠지고 20 % 이상이면 용액의 저장 안정성이 떨어진다.

조성물 4

조성물 4는 조성물 1에 바인더로써 일반식 (1)로 표시되는 실란이나 실란의 부분 가수분해물과 일반식 2로 나타나는 금속 알콕사이드, 금속 알콕시아세틸아세토네이트 또는 그들의 부분 가수분해물을 첨가하여 제조한 것이다. 조성물 내에 존재하는 금속 산화물로 환산한 지르코늄 분산 안정제와 전도성 미립자와 중량비는 0.001~10이 적합하다. 만약, 이 비가 0.001 보다 작으면 전도성 미립자의 침전이 발생하고 1 보다 클 경우 피막의 전도도가 나빠진다. 또한 금속 산화물로 환산한 지르코늄 분산 안정제와 금속 산화

물로 환산한 바인더의 중량비는 0.001~100이 적합하며 만약 이 비가 0.001 보다 작은 피막의 투명도가 떨어지고 10 보다 클 때는 내화학 약품성이 저하된다.

조성물 내에 존재하는 금속 산화물로 환산한 바인더의 총 중량 중 금속 알콕사이드, 금속 알콕시 아세틸 아세토네이트 또는 그들의 부분 가수분해를 바인더가 차지하는 비율은 0.001~0.99이다. 전도성 미립자와 금속 산화물로 환산된 바인더와 지르코늄 분산 안정제의 합 중량비는 0.5~5가 적합하며, 만약 이 비가 0.5 미만일 때는 피막의 전도도가 나빠지고 5 이상일 때는 피막의 내구성과 부착성이 떨어진다. 조성물 내의 고형분은 0.1~20 중량 %가 적합하다. 만약 고형분이 0.1 % 미만이면 피막의 전도도가 나빠지고 20 % 이상이면 용액의 저장 안정성이 떨어진다.

조성물 5

조성물 5는 조성물 1~4에 피막의 소광 효과를 증대시키기 위하여 실리카를 첨가한 혼합 용액이다. 상기의 실리카는 알콜 용매에 분산되고 60 nm의 평균 입자 크기를 갖는 콜로이드 졸(MA-ST-M)이나 수용액에 분산되고 40 nm의 평균 입자 크기를 갖는 일본 닛산 화학사(Nissan Chemical Co.)제품 산성 콜로이드 졸(ST-033)을 사용한다. 용매에 고형분 물질들 중에 실리카 콜로이드가 차지하는 중량은 전체 고형분 중량의 50 %를 넘지않는 것이 적합하다. 만약 실리카 콜로이드가 차지하는 중량이 전체 고형분 중량의 50 % 이상일 경우, 피막의 투명도가 나빠지며 내마모성, 내약품성, 내구성 및 기재와의 부착성이 떨어진다. 전도성 미립자와 기타 금속 산화물의 중량비는 1~5가 적합하며 만약, 이 비가 1 보다 적을 경우 피막의 전도성이 저하되고 5 보다 클 경우 피막의 내마모성, 내약품성, 내구성 및 기재와의 부착성이 떨어진다. 조성물 내의 고형분은 0.1~20 중량 %가 적합하다. 만약 고형분이 0.1 % 미만이면 피막의 전도도가 나빠지고 20 % 이상이면 용액의 저장 안정성이 떨어진다.

발명의 효과

피막의 물성

상기와 같이 제조된 투명 전도성 파막 형성용 조성물은 디핑법(Dip coating), 스프인법(Spin coating), 스프레이법(Spray coating) 등의 일반적인 습식 피복법에 의하여 기판에 피복한 후 상온에서 건조하고 100 °C 이상의 온도에서 경화시켜 피막을 형성시킬 수 있다. 이렇게 제조된 피막은 전도성 미립자의 종류, 피막의 두께에 따라 $10^3 \sim 10^{11} \Omega/\square$ 의 표면 저항을 가지며, 3H 내지 8H의 연필 강도와 우수한 내수성 및 내화학성을 갖는다. 본 발명은 하기의 실시예를 통하여 더 상세히 설명되고 있으나 이들 실시예만으로 한정되지 않으며 특허청구의 범위에 의하여 그 범위가 정해진다.

<제조예 1>

전도성 미립자 : 일본 미츠비시 금속사 제품인 수분산된 AT0(고형분 17.2 %), 메탄올 분산된 IT0(고형분 15.3 %)와 일본 닛산 화학사 제품인 수분산된 AZ0(고형분 30 %)를 졸 상태로 메탄올에 고형분 15 %로 희석하여 전도성 미립자로 사용하였다.

<제조예 2>

ZA-M : $Zr_4O(OPr^i)_{10}(acac)_4$ 를 C.R. Academ. Sci. Paris의 311권 1161쪽(1990)에 의거하여 합성하고 메탄올 용매에 고형분 3 %로 용해하여 사용하였다.

<제조예 3>

ZB-M : $Zr_{10}O_6(OH)_4(OPr^i)_{18}(AA)_6$ 를 Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 272권 3쪽(1992)에 의거하여 합성하고 메탄올 용매에 고형분 3 %로 용해하여 사용하였다.

<제조예 4>

ZC-M : $Zr(OBU)_4$ 와 아세틸 아세톤을 물 비로 1:4로 반응시켜 테트라키스아세틸아세토네이트로 지르코늄 화합물을 얻은 후 이것을 메탄올 용매하에서 3당량의 물과 반응시켜 가수분해시키고 다시 고형분 3 %로 메탄올로 희석하여 사용하였다.

<제조예 5>

실란 : 테트라메톡시 실란을 고형분 5 %로 메탄올에 희석시킨 후 물을 테트라메톡시 실란의 2당량 만큼 첨가하고 질산을 사용하여 pH = 2로 맞춘 후 2시간 동안 끓여서 실란 바인더 용액을 완성하였다.

<제조예 6>

Zn-M : 미국 알드리치사 제품 비스아세틸아세토네이트 아연 화합물을 구매하여 메탄올 용매 하에서 1당량의 물을 첨가 후 60 °C에서 가수분해 시키고 다시 고형분 3 %로 메탄올에 희석하여 사용하였다.

<제조예 7>

실리카 : 일본 닛산 화학사의 실리카졸 MA-ST-M을 사용하여 메탄올에 고형분 5 %로 희석한 후 0.5의 구멍 크기를 갖는 필터를 통과시켜 과대한 크기의 입자를 제거한 후 사용하였다.

<제조예 8~16>

표 1 및 표 2에 나타난 바와 같은 조성비로 각 성분을 혼합한 후 1시간 동안 교반하여 투명 전도성 피막 형성용 조성물을 제조하였다.

<제조 비교예 1>

BZ-M : $Zr(OBU)_4$ 와 아세틸 아세톤을 물 비로 1:2로 반응시켜 디부록시비스아세틸아세토네이트로 지르코늄

화합물을 얻은 후 고형분 3 %로 메탄올로 희석하여 사용하였다.

<제조 비교예 2>

TZ-M : Zr(OBU) 4와 아세틸 아세톤을 물 비로 1:4로 반응시켜 테트라키스아세탈아세토네이로 지르코늄 화합물을 얻은 후 이것을 고형분 3 %로 메탄올로 희석하여 사용하였다.

<제조 비교예 3~10>

표 2에 나타난 바와 같은 조성비로 각 성분을 혼합한 후 1시간 동안 교반하여 투명 전도성 피막 형성용 조성물을 제조하였다.

상기 제조에 및 비교예의 조성비에 따라 제조된 조성물들을 10 cc씩 취하여 표면 온도가 40 ℃로 예열된 10 cm × 10 cm 유리 시편 위에 스프레이를 통하여 도포한 후 180 ℃ 오븐 내에서 30분간 소성하였다.

상기와 같이 제조된 용액의 저장 안정성은 용액의 침전 여부와 얻어진 투명 전도성 피막의 표면 저항값의 뚜렷한 상승 여부로 결정하였다. 상기와 같이 제조된 용액을 사용하여 얻은 표면 저항치는 일본 미츠비시 화학사에서 제조된 Hiresta와 Loresta를 이용하여 인가 전압을 각각 500 볼트와 10 볼트를 10초 동안 가하여 측정한 값이다. 투명 전도성 피막의 반사율은 BYK 가드너사의 micro-TRI-gloss를 이용하여 측정하였으며 투명도는 헤이즈메터를 사용하여 피막 피복 후 투과도와 흐림성을 측정하였다. 피막의 강도는 ASTM D3363에 나타난 연필경도 측정 방법을 통하여 결정하였고 피막의 부착성은 ASTM D3359에 나타난 테이프 테스트 방법에 의하여 결정하였다.

피막의 내구성은 하기와 같은 방법을 거친 후 피막의 전도도, 부착성, 투명도, 반사율, 연필 경도의 변화를 측정하여 결정하였다.

○ : 초기 물성치 대비 10 % 미만 변화, △ : 초기 물성치 대비 20 % 미만 변화, × : 초기 물성치 대비 20 % 이상 변화.

내 알칼리성 : 15 중량 % 암모니아 수용액에 120 시간 침적.

내 염수성 : 10 중량 % 소금물 용액에 120 시간 침적.

내 열탕성 : 끓는 물에 30분간 침적.

내 용제성 : 상온의 아세톤, 에탄올, 노알 프로판올에 1주일 동안 침적.

상기의 방법으로 제조한 피막의 물성은 표 3과 표 4에 나타나있다.

[표 1]

실시예의 조성

실시예 조성물	예 9	예 10	예 11	예 12	예 13	예 14	예 15	예 16	비 고
ATO	1.0			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	산화물표 환산된 조성물 내의 고형분 (중량 %)
AZO		1.0							
ITO			1.0						
ZA-M	0.2	0.2		0.2	0.2	0.2		0.2	
ZB-M			0.2						
ZC-M							0.2		
Zn-M					0.5	0.25	0.5	0.25	
실 한				0.5		0.25		0.25	
실리카							0.1	0.1	(중량 %)
NMP	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
DAA	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	
메탄올	83.8	83.8	83.8	83.8	83.8	83.8	83.2	83.2	
물	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	

[표 2]

비교예의 조성

실시예 조성물	예 3	예 4	예 5	예 6	예 7	예 8	예 9	예 10	비 고
ATO	1.0			1.0	1.0		1.0	1.0	산화물도 판산된 조성물 내의 고형분 (중량 %)
AZO		1.0				1.0			
ITO			1.0						
Zn-M					0.5				
BZ-M	0.2		0.2	0.2			0.5		
TZ-M		0.2			0.2	0.2	0.2	0.2	
실 판				0.5		0.5		0.5	
실리카							0.1	0.1	
NMP	2.0	2.0		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	(중량 %)
DAA	8.0	8.0		8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	
메탄올	83.8	83.8		83.3	83.3	83.8	83.2	83.2	
합	5.0	5.0		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	

[표 3]

실시예의 물성

물성 실시예	전도도 (Ω/\square)	막강도 (H)	반사율 (%)	표범성 ($\Delta H, \%$)	내구성	부착성	저장성 (월)
실시예 9	6×10^9	>8	148	0.9	0	5B	>9
실시예 10	2×10^9	>8	146	0.8	0	5B	>9
실시예 11	4×10^9	>8	137	1.2	0	5B	>9
실시예 12	5×10^9	>8	151	0.9	0	5B	>9
실시예 13	1×10^9	>8	141	1.7	0	5B	>9
실시예 14	2×10^9	>8	149	1.9	0	5B	>6
실시예 15	5×10^9	>8	144	2.0	0	5B	>6
실시예 16	6×10^9	>8	132	2.0	0	5B	>6

[표 4]

비교예의 물성

물성 비교예	전도도 (Ω/\square)	막강도 (H)	반사율 (%)	표범성 ($\Delta H, \%$)	내구성	부착성	저장성 (월)
비교예 3	4×10^9	>8	147	1.0	0	5B	>6
비교예 4	9×10^9	>8	144	1.1	0	5B	>6
비교예 5	1×10^9	>8	135	2.0	0	5B	>6
비교예 6	3×10^9	>8	149	1.2	0	5B	>6
비교예 7	8×10^9	>8	142	2.5	0	5B	>6
비교예 8	3×10^9	>8	151	1.2	0	5B	>6
비교예 9	4×10^9	>8	143	3.3	0	5B	>6
비교예 10	5×10^9	>8	133	3.7	0	5B	>6

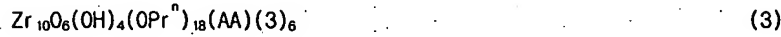
(57) 청구의 범위

청구항 1

전도성 피막 형성용 조성물에 있어서,

a) 안티몬이 도핑된 산화 주석(ATO), 인듐이 도핑된 산화 주석(ITO), 안티몬, 이 도핑된 산화 아연(AZO)의 입자를 단독으로 또는 혼합하여 함유하는 5 내지 400 nm의 입자 분포를 가지며 평균 입자경이 80 nm 이하인 전도성 미립자; 및

b) 아래 일반식 2 또는 3으로 표시되는 구조적으로 안정한 지르코늄 알콕사이드, 지르코늄 알콕시 아세탈 아세토네이트를 단독으로 또는 혼합하여 함유하는 분산 안정제



(여기서, Pr^n 은 노르말 프로필, acac는 아세탈 아세토네이트 리간드, AA는 아릴아세토네이트 리간드임)를 포함하는 조성물.

청구항 2

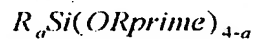
제1항에 있어서,

일반식 1로 나타내는 유기 실리콘 화합물이나 이들의 부분 가수분해 물질과 일반식 4로 나타나는 금속 알콕사이드, 금속 알콕시아세탈아세토네이트 또는 그들의 부분 가수분해물을 함유하는 바인더를 추가로 포함하는 조성물.

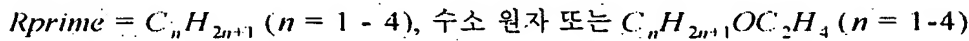
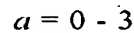
청구항 3

제1항에 있어서,

일반식 4로 나타나는 금속 알콕사이드, 금속 알콕시아세탈아세토네이트 또는 그들의 부분 가수분해물을 함유하는 바인더를 추가로 포함하는 조성물.



여기서,

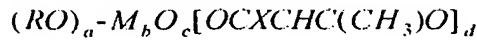


청구항 4

제1항에 있어서,

일반식 5로 나타나는 금속 알콕사이드, 금속 알콕시아세탈아세토네이트 또는 그들의 부분 가수분해물을

함유하는 바인더를 추가로 포함하는 조성물.



$M = IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IIB, VA, VB, VIA, VIIA, VIII$ 그룹의 금속

$R = C_nH_{2n+1}$ ($n=1-10$), 수소 원자 또는 $C_nH_{2n+1}OC_2H_4$ ($n=1-10$)

$X = CH_3-, CH_3O-, C_2H_5-, C_2H_5O-$, 또는 아릴이며,

a, b, c, d 는 각각 100 이하의 정수로, $a + c/2 + d = M$ 의 산화수/ b ,

$a + d > 1$ 인 관계를 갖는다.

청구항 5

제1항에 있어서,

실란을 함유하는 바인더를 추가로 포함하는 조성물.

$M = IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIIA, VIB, VIIA, VIII$

그룹 내의 금속 및 *vanadyl*

$R = C_nH_{2n+1}$ ($n=1-10$), 수소 원자, 또는 C_nH_{2n+1} ($n=1-10$)

$X = CH_3-, CH_3O-, C_2H_5-, C_2H_5O-$

$a = 0-3, b = 1-4, a + b = 2-4$

청구항 6

제1항에 있어서, 콜로이드형의 실리카를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 7

전도성 기판 위에,

a) 안티몬이 도핑된 산화 주석(ATO), 인듐이 도핑된 산화 주석(ITO), 안티몬이 도핑된 산화 아연(AZO)의 입자를 단독으로 또는 혼합하여 함유하는 5 내지 400 nm의 입자 분포를 가지며 평균 입자경이 80 nm 이하인 전도성 미립자; 및

b) 아래 일반식 2 또는 3으로 표시되는 구조적으로 안정한 지르코늄 알콕사이드, 지르코늄 알콕시 아세틸 아세토네이트를 단독으로 또는 혼합하여 함유하는 분산 안정제



조성물을 도포하여 생성된 전도성 피막을 가지고 있는 영상 기기 패널.

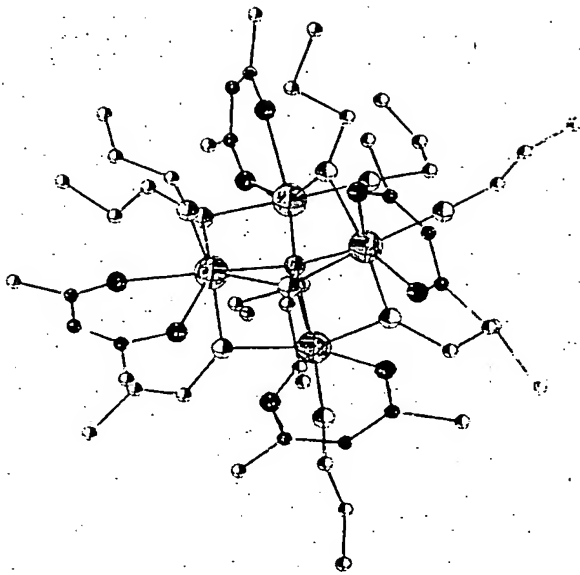
청구항 8

제7항에 있어서,

투명 전도성 피막의 표면 전도도가 $10^3 \sim 10^{15} \Omega/\square$ 이고 3 % 이하의 헤이즈(haze)를 갖는 것이 특징인 영상 기기 패널.

도면

도면1



도면2

